

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭64-66262

⑮ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑯ 公開 昭和64年(1989)3月13日

C 08 L 29/04  
C 08 K 3/24  
5/09LGM  
CAA  
CAA

8620-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全14頁)

⑰ 発明の名称 エチレンービニルアルコール系共重合体組成物

⑱ 特 願 昭62-224296

⑲ 出 願 昭62(1987)9月7日

⑳ 発 明 者	米 津 潔	岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内
㉑ 発 明 者	青 山 明 正	岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内
㉒ 発 明 者	岡 谷 卓 司	岡山県倉敷市酒津青江山2045番地の1 株式会社クラレ内
㉓ 発 明 者	廣 藤 俐	岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内
㉔ 発 明 者	大 堰 幸 雄	岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内
㉕ 出 願 人	株 式 会 社 ク ラ レ	岡山県倉敷市酒津1621番地
㉖ 代 理 人	弁 理 士 本 多 堅	

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

エチレンービニルアルコール系共重合体組成物

## 2. 特許請求の範囲

(1) エチレンービニルアルコール系共重合体に周期律表第Ⅱ族の金属塩を該金属に換算して0.0005~0.05重量%、 $pK_a$ (25℃での酸度指数)3.5以上で常圧下の沸点が180℃以上の酸性物質0.002~0.2重量%および $pK_a$ 3.5以上で常圧下の沸点が120℃以下の酸性物質0.01~0.2重量%含有させた組成物であり、かつ該エチレンービニルアルコール系共重合体の融点より10~80℃高い温度の少なくとも一点における、加熱時間と高化式フローテスターでの吐出速度との関係において、該組成物が少なくとも15分迄は吐出速度が実質的に増加せず、かつ15分以後2時間以内の任意の加熱時間における吐出速度が、15分後の吐出速度の1/10~50倍の範囲にあり、また2時間以後10時間以内の任意の加熱時間での吐出速度が

少なくとも一度15分後の吐出速度の2~50倍の範囲内にあるような流動特性を示す、エチレンービニルアルコール系共重合体組成物。

(2) エチレンービニルアルコール系共重合体組成物が、15分後の吐出速度が0分時の吐出速度の1/5~1の流動特性を示す特許請求の範囲第1項記載のエチレンービニルアルコール系共重合体組成物。

(3) エチレンービニルアルコール系共重合体組成物が、2時間以後10時間以内の吐出速度がこの時間内において時間の経過とともに上昇する流動特性を示す特許請求の範囲第1項記載のエチレンービニルアルコール系共重合体組成物。

## 3. 発明の詳細な説明

## A. 産業上の利用分野

本発明は、高化式フローテスターでの加熱時間と吐出速度の関係において、特異な流動特性を有するエチレンービニルアルコール系共重合体(以下EVOHと記す)組成物に関する。

## B. 従来の技術

EVOHはガスバリアー性と高透明性を有し、耐油性、保香性にすぐれた有用な高分子材料であり、フィルム、シート、容器などに広く用いられる。

EVOHは通常エチレン-酢酸ビニル系共重合体に苛性アルカリを加えてケン化することにより得られるが、該ケン化物をそのまま溶融成形する場合は、熱分解しやすく、溶融粘度が著しく低下するとともに、激しく着色して使用できない。この改善について、従来多くの方策が講じられている。例えば、EVOHを水で充分洗浄したり、酸を添加あるいは酸溶液に浸漬するなどの操作によつて、ある程度改善されることは、特公昭46-37664号、特開昭48-25048号、特開昭51-88544号、特開昭51-88545号、特公昭55-19242号などに記載されている。またある種の金属塩の熱安定化効果が著しいとして金属塩を添加し、溶融成形性を改善することも例えば特開昭52-954号、特開昭52-955号、特開昭56-41204号などに開示されている。

これらの方法は主に溶融時の経時的な粘性変化

における、加熱時間と高化式フローテスターでの吐出速度との関係において、該組成物が、少なくとも15分迄は吐出速度が実質的に増加せず、かつ15分以後2時間以内の任意の加熱時間における吐出速度が、15分後の吐出速度の1/10~50倍の範囲にあり、また2時間以後10時間以内の任意の加熱時間で吐出速度が少なくとも一度15分後の吐出速度の2~50倍の範囲内にあるような流動特性を示す、EVOH組成物である。

#### E. 発明のより詳細な説明

本発明において、極めて外観の良好な成形体を得るのに好適なEVOHとは、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物または第3成分として、酢酸ビニル成分に対して10モル%以下のオレフィン性不飽和単量体を共重合した後、ケン化して得られるエチレン-酢酸ビニル系共重合体ケン化物でエチレン含有量20~60モル%、好ましくは20~55モル%で、かつ共重合体の酢酸ビニル成分のケン化度が95%以上のものが好適である。エチレン含有量が20モル%より小さいと、成形

を少なくすることを意図したものであり、確かに短時間の溶融成形においては、外観の良好な成形物を得ることができる。しかし長時間、例えば24時間以上の連続溶融成形を行うと、成形物にゲル状物あるいはすじ状のむらが発生して外観が不良となり、遂には使用に耐える成形物が得られなくなる。

#### C. 発明が解決しようとする問題点

本発明は長時間溶融成形しても、成形物にゲル状物あるいはすじ状のむらの生じないEVOH組成物を得んとするものである。

#### D. 問題点を解決するための手段

EVOHに、周期律表第II族の金属塩を該金属に換算して0.0005~0.05重量%、 $pK_a$ (25℃での酸度指数)3.5以上で常圧下の沸点が180℃以上の酸性物質0.002~0.2重量%および $pK_a$ 3.5以上で常圧下の沸点が120℃以下の酸性物質0.01~0.2重量%含有させた組成物であり、かつ該エチレン-ビニルアルコール系共重合体の融点より10~80℃高い温度の少なくとも一点に

物の耐水性、耐熱水性等の性能が低下するばかりでなくEVOH自身がゲル化しやすくなり、フィッシュアイの増加、スジの発生が顕著となり本発明による効果が発現し難くなる。またエチレン含有量が60モル%を超えるか、あるいはケン化度が95%未満ではガスバリアー性が低下し、EVOH本来の特性を保持しえなくなる。

EVOHは通常エチレン-酢酸ビニル系共重合体のアルコール溶液中に苛性アルカリまたはアルカリ金属アルコールを加えてケン化した後、ケン化時に副生する酢酸ソーダ等を水で洗浄して除去することによつて得られる。しかしこのまま溶融成形すると、熱分解が激しく溶融粘度が著しく低下するとともに激しく着色して使用できない。そこで酸を添加、あるいは酸溶液に浸漬、又はある種の金属塩と酸を組合せて添加するなどの操作がとられ、このような方法により成形性が改良されることは一般に知られている。特に特公昭55-19242号、特開昭51-91988号、特開昭52-954号、特開昭52-955号、特開昭56-41204

号に明示されているように、前記のような酸、又はある種の金属塩と酸の組合せを添加する処理によつて得られる、熔融成形時に熔融粘性の経時的変化の少ないものが、成形性が良好になると従来いわれていた。確かに短時間の熔融成形においては、このことは事実であり、外観の良好な着色の少ない成形物が得られる。しかし長時間、例えば24時間以上の連続熔融成形を行うと、運転時間が長くなるにしたがつて単独成形物ではゲル状物あるいはすじ状のむらが発生し、さらにEVOHと疎水性熱可塑性樹脂との共押出または共射出多層積層体、とくにエチレン系不飽和カルボン酸または該カルボン酸無水物による変性熱可塑性樹脂を層間接層剤層とする共押出または共射出多層積層体においてはゲル状物の発生と共に共押出または共射出時に界面不安定現象が生じ、全体に波状の外観不良が出現する。程度の激しい場合には、全面の凹凸がひどくなり、層同志の喰込みが生じ、孔あき、破れとなる。外観の不良程度が、少ない状態でも、全面に●地状となる微細な模様が生じ、スジ状の模様となる場合がある。こうした外観不良な共押出品または共射出品を後加工すると、外観不良がさらに助長されて、全面に網状の模様が生じる。共押出または共射出におけるこのような波状の面荒れ、梨地模様は多層流の安定性に関係している。不安定な流れであれば、激しい場合に波状の面荒れ、程度の少ない場合に、梨地、スジとなつて現われる。

しかるに、本発明者らは、前述したように、「経時的に特殊な粘性変化を示すようにEVOHを調製」し、かつ適切な温度で熔融成形に供すると、意外にも長時間の連続熔融成形において、成形物、とくに多層積層体の外観の悪化が顕著に防止できる事実を見出した。

すなわち、本発明は、EVOHの経時的粘性変化を高化式フローテスターによつて測定し、該EVOHの融点(DSC(スキャンニングスピード10℃/分)による主吸熱ピーク温度)より10～80℃高い温度の少なくとも1点における加熱時間と吐出速度の関係において、少なくとも15分

に疎水性熱可塑性樹脂とエチレン系不飽和カルボン酸または該カルボン酸無水物による変性熱可塑性樹脂とを共押出または共射出熔融成形することにより、ゲル状物とともに、すじ、梨地等の界面不安定現象のない、外観の良好な成形物および多層積層体を得られる。

本発明のEVOH組成物は、たとえば次のような方法により得られる。

すなわちEVOHに(A)周期律表第Ⅱ族に属する金属の一種または二種以上の金属塩、(B) pka (25℃での酸度指数) 3.5以上で常圧下の沸点が180℃以上の酸性物質および(C) pka 3.5以上で常圧下の沸点が120℃以下の酸性物質で処理することにより得られる。

ここで(A)の金属塩の周期律表第Ⅱ族に属する金属としては、ベリリウム(Be)、マグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)、亜鉛(Zn)、バリウム(Ba)があげられ、その塩としては炭酸塩、酢酸塩、硫酸塩、リン酸塩、などがあげられる。このうち酢酸カルシウム、酢酸マグネシウムがEVOHの経時的粘性

迄は吐出速度が実質的に増加せず、かつ15分以後2時間以内の任意の加熱時間における吐出速度が15分後の吐出速度の1/10～50倍の範囲にあり、また2時間以後10時間以内の任意の加熱時間での吐出速度が少なくとも一度15分後の吐出速度の2～50倍の範囲内にあるような流動特性を示すEVOHを熔融成形に供することである。なおここで高化式フローテスターによる吐出速度とはノズル1mmφ×10mm<sup>L</sup>を用い、10kg/cm<sup>2</sup>の荷重をかけた時の値をいう。

2時間以後10時間以内の吐出速度はこの時間内において少なくとも一度15分後の吐出速度の2～50倍の範囲にあればよいが、この時間内において、図1に示すように上昇するものが好ましい。また15分迄は吐出速度が低下すればよいが、その低下の割合は小さければ小さいほどよく、たとえば15分後の吐出速度は0分時の吐出速度の1/5以上、1以下、好ましくは3/5以上1以下である。このような特定の流動特性を有するEVOHを使用して熔融成形することにより、とく

変化のコントロール、EVOHの色相の点から好ましい。使用に際しては、これらの金属塩を1種あるいは2種以上用いることができる。

また(B)の $pka$  (25℃での酸度指数) 3.5以上で常圧下の沸点が180℃以上の酸性物質としては、コハク酸、アジピン酸、安息香酸、カブリン酸、クエン酸、ラウリン酸等の有機酸、ホウ酸、リン酸二水素カリウム、リン酸二水素ナトリウム等の無機酸性物質、アスパラギン酸、アミノ安息香酸、グルタミン酸等のアミノ酸をあげることができるが、必ずしもこれらに限定されない。これらのうち沸点が250℃以上の酸性物質が好ましい。使用に際しては、これらのうち1種または2種以上を用いることができる。

また(C)の $pka$  3.5以上で常圧下の沸点が120℃以下の酸性物質としてはアセト酢酸、ギ酸、酢酸などがあげられるが、酢酸がより好適である。これらの物質のEVOHへの添加方法としては、これらの物質を直接EVOHに添加して混合してもよく、あるいはこれらの物質を水に溶解して調製し

を定量する。

(2)  $pka$  が3.5以上で常圧下での沸点が120℃以下の酸性物質

EVOH中の溶質を溶剤により抽出し、抽出水溶液中の酸性物質を中和滴定法によつて定量する。次に代表的酸性物質の定量法を記す。

#### ギ酸

EVOH 100部と水250部を密閉容器に入れ、攪拌下95℃、3時間加熱して、EVOH中のギ酸を抽出する。ついで、過マンガン酸カリウム溶液を滴定液として用い、抽出液中のギ酸を酸化還元滴定法によつて定量する。

#### 酢酸

ギ酸の場合と同様にして、EVOH中の酢酸を水で抽出する。ついで水酸化ナトリウム水溶液を滴定液として用い、抽出液中の酢酸を中和滴定法によつて定量する。

(3)  $pka$  が3.5以上で常圧下の沸点が180℃以上の酸性物質

EVOH中の溶質を溶剤により抽出し、抽出液中

の水溶液中にEVOHを浸漬する操作をとつてもよい。

これらの物質をEVOHへ添加したあとの、EVOH中の各物質の含有量は、(A)の金属塩についてはその金属に換算してそれぞれ0.0005~0.05重量%、好適には0.001~0.03重量%、(B)の $pka$  3.5以上で常圧下沸点が180℃以上の酸性物質については0.002~0.2重量%、好適には0.005~0.1重量%、また(C)の $pka$  3.5以上で常圧下沸点120℃以下の酸性物質については0.01~0.2重量%、好適には0.02~0.1重量%である。

EVOH中にケン化時に副生する酢酸ソーダを含まない方が好ましいが、0.05重量%程度含んでも、上記の特性を何ら阻害することはない。

EVOH中の各物質の含有量は以下に示す方法で測定される。

(1) 周期律表第Ⅱ族に属する金属の塩

EVOH 100部を磁性ルツボに入れ、電気炉内で灰化させる。ついで灰分を $\frac{N}{100}$  硝酸水溶液200部に溶解し、原子吸光分析によつて金属塩の金属

の酸性物質を中和滴定法によつて定量する。次に代表的酸性物質の定量法を記す。

#### コハク酸

ギ酸の場合と同様にしてEVOH中のコハク酸を水で抽出する。ついで、抽出液にレゾルツンおよび濃硫酸を加え、126~130℃に加熱し、冷却後比色法で定量する。

#### アジピン酸

ギ酸の場合と同様にしてEVOHのアジピン酸を水で抽出する。ついで抽出液を乾固させ、析出したアジピン酸を水に溶解し、水酸化ナトリウム水溶液を滴定液として用い、水溶液のアジピン酸を中和滴定法によつて定量する。

#### 安息香酸

アジピン酸と同様にして定量する。

#### カブリン酸

EVOH 100部とエタノール250部を密閉容器に入れ、攪拌下80℃、5時間加熱してEVOH中のカブリン酸を抽出する。ついで水酸化ナトリウム水溶液を滴定液として用い、抽出液中のカブ

リン酸を中和滴定法によつて定量する。

#### ラウリン酸

カプリン酸と同様にして定量する。

#### クエン酸

ギ酸の場合と同様にしてEVOH中のクエン酸を水で抽出する。ついで抽出液に無水酢酸を加えて加熱、さらにピリジンを加えて加温し、冷却後比色法で定量する。

#### ホウ酸

前記した金属の分析法と同様にして、すなわち、原子吸光分析によつてホウ素を定量する。

#### リン酸二水素ナトリウム

EVOH 100部と1%の濃度の酢酸水溶液250部を密栓容器に入れ、攪拌下、95℃3hr加熱して、EVOH中のリン酸二水素ナトリウムを抽出する。ついで、抽出液中のリン酸イオンをイオンクロマトグラフィーによつて定量する。

#### リン酸二水素カリウム

リン酸二水素ナトリウムと同様にして定量する。

#### アミノ酸

可塑剤、その他の添加剤などを本発明の目的が阻害されない範囲内で適宜混合して、溶融成形に供することは自由である。

次にEVOHと疎水性熱可塑性樹脂を、溶融共押出または共射出成形する多層積層体の製造に用いる疎水性熱可塑性樹脂について述べる。まず疎水性熱可塑性樹脂としては、ポリプロピレン、ポリエチレン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリエチレンテレフタレート等の熱可塑性ポリエステル、6-ナイロン、6,6-ナイロン等のポリアミド樹脂、ポリステレン、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート樹脂等の単独または共重合体または混合物が好ましい。これらのうち、特に好ましいのはポリプロピレン、ポリエチレン、エチレン-プロピレン共重合体、熱可塑性ポリエステル、ポリステレンの単独または共重合体または混合物である。

EVOHと疎水性熱可塑性樹脂層を共押出、または共射出するに際し、層間接着剤を使用する場合があり、この場合の層間接着剤としてはエチレン

ギ酸の場合と同様にしてEVOH中のアミノ酸を水で抽出する。ついで抽出液中のアミノ酸を公知のアミノ酸分析法で定量する。たとえばアスパラギン酸の場合、ジメチル硫酸処理により、フマル酸を生成させ、フマル酸をポーログラフィーによつて定量する。

このようにして得られたEVOHを融点より高い温度で、たとえばEVOHと疎水性熱可塑性樹脂をエチレン系不飽和カルボン酸または該カルボン酸無水物による変性熱可塑性樹脂を介して共押出または共射出溶融成形するが、EVOHの溶融粘性が温度により変化し、さらにEVOHに含まれる前記物質のEVOHの溶融粘性に対する作用効果は温度により各々変化し、溶融粘性の経時的変化も、その温度により複雑に変化するので、前述した特殊な溶融粘性の経時的変化を得るには、適切な溶融成形温度範囲を選ぶことが必要である。

本発明に使用する前記EVOHには通常のエVOH、たとえば本発明に使用するEVOHとはエチレン含量が異なるEVOH、さらには他の熱可塑性樹脂、

系不飽和カルボン酸または該カルボン酸無水物による変性熱可塑性樹脂が好ましい。該変性熱可塑性樹脂としてはEVOH層と疎水性熱可塑性樹脂層との接着性をも考慮して、オレフィン系重合体にエチレン系不飽和カルボン酸またはその無水物を化学的に(たとえば付加反応、グラフト反応により)結合させて得られるカルボキシル基を含有する変性オレフィン系重合体が好適である。ここでオレフィン系重合体とはポリエチレン(低圧、中圧、高圧)、直鎖状低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテンなどのポリオレフィン、オレフィンとこれと共重合しうるモノマー(ビニルエステル、不飽和カルボン酸エステルなど)との共重合体、たとえばエチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸エチルエステル共重合体などを意味する。このうちエチレン-酢酸ビニル共重合体(酢酸ビニルの含有量5~55重量%)、エチレン-アクリル酸エチルエステル共重合体(アクリル酸エチルエステルの含有量8~35重量%)が好適である。

エチレン性不飽和カルボン酸またはその無水物とはエチレン性不飽和モノカルボン酸、そのエステルエチレン性不飽和ジカルボン酸、そのモノまたはジエステル、その無水物があげられ、このうちエチレン性不飽和ジカルボン酸の無水物が好適である。具体的にはマレイン酸、フマル酸、イタコン酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸、マレイン酸モノメチルエステル、マレイン酸モノエチルエステル、マレイン酸ジエチルエステル、フマル酸モノメチルエステルなどがあげられ、就中無水マレイン酸が好適である。

エチレン性不飽和カルボン酸またはその無水物のオレフィン系重合体への付加量またはグラフト量(変性度)はオレフィン系重合体に対し0.01~15重量%、好ましくは0.02~10重量%である。エチレン性不飽和カルボン酸またはその無水物のオレフィン系重合体への付加反応、グラフト反応は、たとえば溶媒(キシレンなど)、触媒(過酸化物など)の存在下でラジカル重合法などにより得られる。このようにして得られたカルボ

キシル基を含有する変性ポリオレフィン系重合体のASTM-D-1238-65Tにより190℃で測定したMIは0.2~30g/10分、好ましくは0.5~10g/10分である。これらの接着性樹脂は単独で用いてもよいし、また二種以上を混合して用いることもできる。

次にEVOHと疎水性熱可塑性樹脂との共押出の方法は、マルチマニホールド合流方式Tダイ法、フィードブロック合流方式Tダイ法、インフレーション法のいずれでもよい。

このようにして得られた共押出し成形物を二次加工することにより、各種成形品(フィルム、シート、チューブ、ボトルなど)を得ることができる。たとえば

- (1) 多層成形物(シート又はフィルムなど)を一軸又は二軸方向に延伸、熱処理することによる多層共延伸シート又はフィルム、
- (2) 多層成形物(シート又はフィルムなど)を圧延することによる多層圧延シート又はフィルム、
- (3) 多層成形物(シート又はフィルムなど)を真

られる。

共射出の方法は、公知の各種共射出方法が可能である。また特開昭61-152412で公知な方法のように3個の射出シリンダーを用いて単一のブリフォーム金型に1回の型締操作で溶融した樹脂A、B、Cをこの順に連続且つ順次射出していく方法で、多層ブリフォームを成形することができる。この場合の層構成は例えばP/Ad/EVOH/Ad/P、P/Ad/EVOH/Ad/P/Ad/EVOH/Ad/Pなどである。或は特開昭60-34819号に示されているような共射出ノズルを用いた共射出成形及び共射出吹込成形により多層ブリフォーム或は中空容器を成形することもできる。

これらの共射出成形においても共押出の場合と同じく、従来のEVOHを用いると長時間運転時にゲルの発生と共にEVOH層と層間接着剤層、とくにエチレン系不飽和カルボン酸または該カルボン酸無水物または該カルボン酸無水物による変性熱可塑性樹脂から成る接着性樹脂層の界面が合流する部分(即ち、ホットランナーノズルやブリフォ

空成形、圧空成形、真空圧空成形、等熱成形加工することによる多層トレー、カップ状容器、  
(4) 多層成形物(パイプなど)からのストレッチブロー成形等によるボトル、カップ状容器などを得ることができる。このような二次加工法には特に制限はなく、上記以外の公知の二次加工法(ブロー成形など)も採用できる。

共押出積層体の層構成としては、エチレン系不飽和カルボン酸またはその無水物による変性熱可塑性樹脂をAd、疎水性熱可塑性樹脂をP、P'で表わすと、EVOH/Ad/P、P/Ad/EVOH/Ad/P、P/P'/Ad/EVOH/Ad/P、P/Ad/EVOH/Ad/P'/Pなどがあげられ、それぞれの層は単層であつてもよいし、場合によつては多層であつてもよい。また疎水性樹脂層P'にEVOH、Adをブレンドした層を用いてもよい。

このようにして得られた共押出積層体は外観が優れており、さらにガスバリアー性も優れているので、食品容器の材料、たとえば梁紋り容器、カップ状容器、ボトルなどの材料として好適に用い

ム金型内部)に於て界面不安定現象が生じ、波状の外観不良や層間の喰込み、梨地、スジ等の外観不良が発生し、商品価値のあるものを得ることはできなかつたが、本発明の経時的に特殊な粘性変化を示すようにEVOHを調整し、かつ適切な温度で溶融成形に供すると外観の悪化が顕著に防止できる事実を見出した。この理由も共押出の場合と同様と考えられる。

以下実施例をあげて更に本発明を説明する。実施例中の部、あるいは多は、特にことわりがない限り重量部、あるいは重量多を示す。

#### F. 実施例

##### 実施例 1

エチレン含有量38モル%のエチレン-酢酸ビニル共重合体45部、メタノール50部、苛性ソーダ1部からなる溶液を110℃、3.5kg/cm<sup>2</sup>G下でメタノール蒸気を吹込みつつ、40分間ケン化反応させ、反応中に生成する酢酸メチルは、メタノールの一部とともに留出させ系外に除去した。得られたケン化反応液(共重合体のケン化度99.3

多)を2mmの孔径の穴をもつダイスより、メタノール10多、温度5℃の水-メタノール混合液中に吐出してストランド状に凝固させ、カッターで切断してペレット状物を得た。このペレット1部に対し、10部のイオン交換水で3回洗浄した後、100部のイオン交換水に酢酸0.1多、安息香酸0.01多、酢酸カルシウム0.03多、酢酸マグネシウム0.01多を各々含む水溶液中に3時間浸漬し脱液後乾燥した。乾燥後ペレットに含まれる水分は0.1多、酢酸は0.06多、安息香酸は0.016多、カルシウムは0.015多、マグネシウムは0.0025多であつた。またこのペレットのメルトインデックス(190℃、荷重2160g条件下)は2.5g/10分、融点176℃であつた。高化式フローテスター(島津301型、ノズル1mmφ×10mm<sup>L</sup>、荷重10kg、以下の実施例はすべて同条件)を用いて、このペレットの220℃での加熱時間と吐出速度の関係を測定した結果、概略図を示すと図1の如くであり、図1の各点での吐出速度は表1のようであつた。

表 1

点	加熱時間(hr)	吐出速度 (cm/sec)
	0	$2.5 \times 10^{-3}$
A	0.25	$2.0 \times 10^{-3}$
B <sup>M</sup>	1.75	$0.5 \times 10^{-3}$
C	2	$0.6 \times 10^{-3}$
D	5	$5.1 \times 10^{-3}$

※ B点はA、C間で吐出速度が最低値を示す点である

このペレットを220℃で押出製膜し、厚さ20μのフィルムを得た(押出機:20mmφ、 $L/D=25$ 、ダイ:Tダイ、巾200mm)。連続150時間の運転を行つたが、その間フィルムにすじ状物の発生はなく、肉眼でみえるグル状ブツ(ブツとはフィッシュアイの如き小さい塊状の欠点を指す)は0.1~0.3個/m<sup>2</sup>で、経時的に増加の傾向は認められなかつた。

さらにまたこのペレットを用いて、EVOHを中間層とし、無水マレイン酸変性のポリエチレン(無水マレイン酸含有量0.5wt多、酢酸ビニル含

有量20wt多、MI1.8g/分)を接層層、低密度ポリエチレンを内、外層とする多層フィルムを共押出した。フィルムの構成は低密度ポリエチレン/接層性樹脂/EVOH/接層性樹脂/低密度ポリエチレン(40μ/5μ/20μ/5μ/40μ(総厚み110μ))とし、次の成形条件で製膜した。

押出機は、EVOH用は60φ、接層性樹脂用は40φ、低密度ポリエチレン用は65φの大きさのものをを用い、ダイ合流方式はフィードブロック方式(巾600mm)による、ダイ温度220℃、冷却ロール50℃、引取速度10m/分、EVOHの樹脂温度は220℃であつた。連続150時間の運転を行つたが、その間フィルムにすじ状物の発生はなく、EVOH層中の肉眼で見えるグル状ブツは0.1~0.3個/m<sup>2</sup>で、経時的に増加の傾向は認められなかつた。シートの外観は良好で、波状模様の発生はなかつた。

##### 対照例 1

エチレン含有量38モル%、ケン化度99.3%のEVOHを実施例1と同様に処理してペレット状

物を得た。このペレット1部に対し、0.05多酢酸濃度のイオン交換水10部で3回洗浄した後、20部のイオン交換水にアジピン酸0.02多、酢酸カルシウム0.01を各々含む水溶液中に3時間浸漬後脱液乾燥した。乾燥後ペレットに含まれる水分は0.1多、酢酸は0.005多、アジピン酸0.03多、カルシウムは0.005多であつた。

高化式フローテスターを用いて200℃で経時的に吐出速度を測定した結果は表2の通りで、吐出速度は経時的に低下する一方であつた。その概略図を図1に示す。

表 2

加熱時間(hr)	0	0.25	2	4
吐出速度(cm/sec)	$1.5 \times 10^{-3}$	$1.2 \times 10^{-3}$	$0.5 \times 10^{-3}$	$0.28 \times 10^{-3}$
加熱時間(hr)	6	8	10	
吐出速度(cm/sec)	$0.20 \times 10^{-3}$	$0.18 \times 10^{-3}$	$0.15 \times 10^{-3}$	

次にこのEVOHのペレットを用いて、EVOHを中間層とし無水マレイン酸変性のポリエチレンを接着層、低密度ポリエチレンを内、外層とする多

低下する一方であつた。

表 4

加熱時間(hr)	0	0.25	2	4
吐出速度(cm/sec)	$2.4 \times 10^{-3}$	$2.2 \times 10^{-3}$	$0.65 \times 10^{-3}$	$0.40 \times 10^{-3}$
加熱時間(hr)	6	8	10	
吐出速度(cm/sec)	$0.21 \times 10^{-3}$	$0.12 \times 10^{-3}$	$0.08 \times 10^{-3}$	

実施例1と同じ装置を用いて同じフィルム構成で、ダイ温度及び樹脂温度220℃で共押出製膜した結果、経時的なブツの発生状況は表5のよう

表 5

運転時間(hr)	3	6	9	15	20
ブツ個数(個/m <sup>2</sup> )	0.2	0.4	1.1	7.2	15

またEVOH層における波状の外観不良が、運転開始直後から発生し、停止するまで続いた。

#### 実施例 2

エチレン含有量29モル多、プロピレン含有量1モル多のエチレン-プロピレン-酢酸ビニル共

層フィルムをダイ温度及び樹脂温度200℃で実施例1と同一の装置及び条件で共押出した。その結果、20時間以後EVOH層にゲル状ブツの発生が急激に増加し(表3)、48時間で運転を停止した。EVOH層における波状の外観不良は、運転開始から終了まで発生していた。

表 3

運転時間(hr)	5	10	15	20	30	40	48
ブツ個数(個/m <sup>2</sup> )	0.2	0.1	0.5	1.1	3.5	6.0	11

#### 対照例 2

実施例1と同様に、エチレン-酢酸ビニル共重合体をケン化、凝固、切断、水洗した後、ペレット1部に対し100部のイオン交換水に酢酸0.15多を含む水溶液中に3時間浸漬し、脱液後乾燥した。乾燥後ペレットに含まれる水分は0.11多、酢酸は0.09多、カルシウムは0.0005多、マグネシウムは0.0001多以下であつた。高化式フローテスターを用いて220℃で経時的に吐出速度を測定した結果表4の通りで、吐出速度は経時的に

重合体を実施例1と同操作でケン化、凝固、切断し、ペレット状物を得た。このペレット1部に対し、15部のイオン交換水で2回洗浄した後、100部のイオン交換水に酢酸0.05多、リン酸二水素ナトリウム0.02多、酢酸カルシウム0.02多、酢酸マグネシウム0.01多を各々含む水溶液中に3時間浸漬し脱液後乾燥した。乾燥後ペレットはケン化度99.4%、メルトインデックス1.2g/10分、融点177℃で、ペレットに含まれる水分は0.09多、酢酸は0.03多、リン酸二水素ナトリウムは0.04多、カルシウムは0.01多、マグネシウムは0.0025多であつた。高化式フローテスターを用いて230℃で加熱時間と吐出速度の関係を測定した結果、概略図1の如くであり、図1の各点での吐出速度は表6のようであつた。

以下空白



表 6

点	加熱時間(hr)	吐出速度( $cm/sec$ )
A	0	$1.9 \times 10^{-3}$
B	0.25	$1.6 \times 10^{-3}$
C	0.75	$0.8 \times 10^{-3}$
D	2	$8.5 \times 10^{-3}$
E	3	$8.2 \times 10^{-3}$

※ B点はA, C間で吐出速度が最低値を示す点である。

このEVOHのペレットと低密度ポリエチレン(ASTM-D1238によるメルトインデックス(MI)=1.2 $\phi$ /10分、以下LDPEと記す)更に接着性樹脂として無水マレイン酸変性のポリエチレン(MI1.8 $\phi$ /10分(無水マレイン酸変性度0.5wt%, 酢酸ビニル含有量20wt%))を用いて共押出インフレーション製膜を行い、厚さ110 $\mu$ のフィルムを作った。条件は次のようであった。

#### 1. フィルム構成

外層LDPE(20 $\mu$ )/接着性樹脂(10 $\mu$ )/EVOH(20 $\mu$ )/接着性樹脂(10 $\mu$ )/内層LDPE

#### 実施例3~9

実施例1において、酸、金属塩による処理条件のみ変更して表10欄Aに示す分析値のEVOHペレットを得た。これらは各々表10欄Bに示す経時的粘性変化を示した。これらペレットを実施例1と同じ共押出フィードブロック合流式5層製膜装置を用いて製膜した結果を表10欄Cに示す。いずれもすじや波状模様はなく外観は良好であった。

#### 対照例3

実施例2と同様に、エチレン-プロピレン-酢酸ビニル共重合体をケン化、凝固、切断、水洗した後、ペレット1部に対し150部のイオン交換水にアジピン酸0.02%を含む水溶液中に3時間浸漬後脱液、乾燥した。乾燥後ペレットに含まれる水分は0.09%、アジピン酸は0.03%、カルシウムは0.0007%、マグネシウムは0.0001%以下であった。高化式フローテスターを用いて230℃で経時的に吐出速度を測定した結果は表8の通りで、吐出速度は経時的に低下する一方であった。

(5.0 $\mu$ )(計110 $\mu$ )

#### 2. 使用装置

- (1) LDPE 65 $\phi$ 押出機 L/D=22  
 (2) 接着性樹脂 40 $\phi$  " " 22  
 (8) EVOH 60 $\phi$  " " 28  
 (4) ダイ(3種5層環状ダイ) 75 $\phi$

#### 3. 成形条件

- (1) 65 $\phi$ 押出機温度 230℃  
 (2) 40 $\phi$  " 220"  
 (8) 60 $\phi$  " 230"  
 (4) 樹脂温度 230"

連続120時間の運転を行つたが、その間フィルムにすじ状物及び波状模様の発生はなく、ブツの発生も少なく膜面はきれいであつた。経時的なブツの発生状況は表7の通りである。

表 7

運転時間(hr)	24	48	72	96	120
ブツ個数(個/㎡)	0.2	0.1	0.3	0.5	0.5

表 8

加熱時間(hr)	0	0.25	2	4
吐出速度( $cm/sec$ )	$2.1 \times 10^{-3}$	$1.8 \times 10^{-3}$	$1.1 \times 10^{-3}$	$0.55 \times 10^{-3}$
加熱時間(hr)	6	8	10	
吐出速度( $cm/sec$ )	$0.19 \times 10^{-3}$	$0.08 \times 10^{-3}$	$0.05 \times 10^{-3}$	

実施例2と同一装置で同一フィルム構成、同一成形条件(即ち樹脂温度230℃)で共押出インフレーション製膜を行つた結果経時的なブツの発生個数は経時的に増大した(表9)。

表 9

運転時間(hr)	2	4	6	8	10
ブツ個数(個/㎡)	0.1	0.3	0.7	2.9	8.0

外観は波状模様の発生により不良であつた。

以下余白

表 10

実施例	A				B					C					外観	
	ペレット分析値				経時的粘性変化					製膜状況						
	(C) 沸点120℃以下の 酸性物質 (名称) %	(B) 沸点180℃以上の 酸性物質 (名称) %	(A) 金属塩 (名称)		温度 ℃	時間 (hr) 図1各点での吐出速度 (cm/sec×10 <sup>3</sup> )				温度条件 (℃)			運転時間 hr	EVOH層中の平均発生個数 コ/㎡		
			(金属換算) %	(金属換算) %		A	B*	C	D	LDPE (注1) 65φEX	接着性樹脂40φEX	EVOH 60φEX				
3	(HOAc) 0.08	(アジピン酸) 0.01	(酢酸Ca) 0.012	(酢酸Mg) 0.002	220	0 2.4	0.25 2.0	2 0.55	2 0.55	7 6.1	220	220	220	144	0.4	良好
4	(ギ酸) 0.01	(KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) 0.012 (PO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ) 4	(酢酸Ca) 0.012	(硫酸Mg) 0.002	230	0 3.2	0.25 2.8	1.25 0.71	2 1.7	4 1.0	230	220	230	120	0.6	〃
5	(HOAc) 0.03	(アジピン酸) 0.02	(酢酸Ca) 0.015	(酢酸Zn) 0.002	225	0 2.5	0.25 2.2	1.5 0.65	2 0.91	6 5.0	225	220	225	96	0.3	〃
6	(HOAc) 0.06	(安息香酸) 0.01	(酢酸Ca) 0.01	(酢酸Ba) 0.0015	240	0 5.2	0.25 4.2	1 0.92	2 5.3	3 2.0	240	220	240	96	0.4	〃
7	(HOAc) 0.02	(KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) 0.02 (PO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ) 4	(酢酸Ca) 0.015	(酢酸Mg) 0.0015	210	0 1.7	0.25 1.4	2 0.45	2 0.45	8 5.4	210	210	210	144	0.3	〃
8	(ギ酸) 0.01	(NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) 0.01 (PO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ) 4	(酢酸Ca) 0.012	(酢酸Zn) 0.002	205	0 1.0	0.25 0.9	1.25 0.56	2 0.82	6 3.8	205	205	205	144	0.4	〃
9	(HOAc) 0.04	(アスラシン酸) 0.02	(酢酸Ca) 0.015	(酢酸Mg) 0.002	225	0 2.4	0.25 2.2	1.75 0.6	2 0.71	6.5 4.7	225	220	225	96	0.3	〃

\* B点はA、C間で吐出速度が最低値を示す点である。

(注1) EX……押出機

## 対照例 4 ~ 7

実施例 1 において、酸、金属塩による処理条件のみ変更して、表 11 欄 A に示す分析値の EVOH ペレットを得た。これらは各々表 11 欄 B に示す経時的粘性変化を示した。これらペレットを実施例 1 と同接合同条件、同フィルム構成で製膜した結果を表 11 欄 C に示す。

以下余白

表 11

対 照 例 底	A				B								C						外 観
	ペレット分析値				経時的粘性変化								製膜状況						
	(C) 沸点120℃ 以下の 酸性物質 (名称) %	(B) 沸点180℃以 上の酸性物質 (名称) %	(A) 金属塩 (名称)		時間 hr 温度℃	吐出速度 (ml/sec × 10 <sup>3</sup> )							温度条件 (℃)			EVOH層 中のブツ発 生個数			
			(金属換算) %	(金属換算) %		0	0.25	2	4	6	8	10	LDP E65 φEX	接着性 樹脂40 φEX	EVO H60 φEX	運転 時間 hr	ブツ 個 数 コ/㎡		
4	(HOAc) 0.22	(KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) 0.01 (PO <sub>3</sub> <sup>3-</sup> )	(酢酸Ca) 0.002	—	220	2.5	2.2	0.82	0.60	0.41	0.27	0.12	220	220	220	10 20 30	0.4 4.1 12	不 良	
5	(HOAc) 0.08	(KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) 0.001以下 (PO <sub>3</sub> <sup>3-</sup> )	(酢酸Ca) 0.002	(酢酸Mg) 0.0001 以下	240	4.7	4.1	1.5	0.45	0.12	0.05	0.02	240	220	240	5 10 15	0.5 6.0 14	“	
6	(ギ酸) 0.03	(アジピン酸) 0.02	(酢酸Ca) 0.0004	(硫酸Mg) 0.0001 以下	215	1.9	1.7	1.1	0.81	0.52	0.31	0.09	215	215	215	10 20 30	0.4 7.0 21	“	
7	(ギ酸) 0.02	(アジピン酸) 0.001 以下	(酢酸Ca) 0.004	(酢酸Zn) 0.0005	220	2.4	2.2	0.90	0.65	0.42	0.25	0.12	220	220	220	10 20 30	0.5 6.5 20	“	

## 実施例 10

実施例 1 で得られた EVOH ペレットを中間層、内、外層をポリエチレンテレフタレート (PET)、接着性樹脂として、無水マレイン酸変性のエチレン-酢酸ビニル共重合体を使用して実施例 1 と同一の装置を用いて多層シートを共押出した。条件は次のようであつた。

## 1. シート構成

外層 PET / 接着性樹脂 / EVOH / 接着性樹脂 /  
内層 PET = 40 μ / 12 μ / 80 μ / 12 μ / 40 μ  
(計 184 μ)

## 2. 使用樹脂

EVOH: 実施例 1 で得たもの

PET: フェノール 50 重量% とテトラクロルエタン 50 重量% の混合溶剤に溶解し、温度 30℃ で測定した固有粘度 [η] が 0.72 のポリエチレンテレフタレート樹脂

接着性樹脂: 無水マレイン酸変性エチレン-酢酸ビニル共重合体 (酢ビ含有量 24 モ

ル%, 無水マレイン酸変性度 1.8 wt %)

## 3. 使用装置

- (1) PET 65 φ 押出機 L/D=22  
(2) 接着性樹脂 40 φ “ “ =22  
(3) EVOH 60 φ “ “ =28  
(4) ダイ: 3 種 5 層フィードブロックタイプ 巾 600 mm

## 4. 成形条件

- (1) 65 φ 押出機温度 280℃  
(2) 40 φ 220℃  
(3) 60 φ 225℃  
(4) 樹脂温度 250℃

連続 120 時間の運転を行つたが、その間すじ状物の発生はなく、EVOH 層中のゲル状ブツ (肉眼で見えるもの) は 0.1 ~ 0.3 個/㎡ で、経時的に増加の傾向は認められず外観も良好であつた。

## 実施例 11

エチレン含有量 32 モル% のエチレン-酢酸ビニル共重合体を実施例 1 と同様にケン化、凝固、切断し、ペレット状物 (融点 181℃) を得た。こ



なかつた。

#### 実施例 12

エチレン含有率 32 モル % のエチレン-酢酸ビニル共重合体を実施例 1 と同操作で以下に示す乾燥ペレット (融点 181°C) を得た。

ケン化度	99.3 %
メルトインデックス	4.8 g/10 分
酢酸含有量	0.02 %
安息香酸含有量	0.02 %
カルシウム含有量	0.006 %
マグネシウム含有量	0.002 %

高化式フローテスターを用いて 260°C で加熱時間と吐出速度の関係を測定した結果は概略図 1 のようなタイプで、図 1 の各点に相当する吐出速度は表 14 のようであつた。

以下余白

すじ状物、ブツなどの発生はなく、外観良好なブリフオームが得られた。このブリフオームを 105°C に加熱し、金型中で延伸棒による伸張と空気の吹込みにより 2 軸延伸ブローして容量 1 L の多層ボトルに成形した。得られた多層ボトルは、炭酸ガスバリアー性、酸素バリアー性に優れており各種飲料容器として好適であつた。

#### 対照例 9

以下に示すような EVOH を得た。

エチレン含有率	32 モル %
ケン化度	99.3 %
メルトインデックス	4.8 g/10 分
酢酸含有量	0.01 %

高化式フローテスターを用いて 260°C で加熱時間と吐出速度の関係を測定した結果は表 15 の通りであつた。

以下余白

表 14

点	加熱時間 (hr)	吐出速度 (cc/sec)
	0	$41 \times 10^{-3}$
A	0.25	$25 \times$
B	0.6	$9.8 \times$
C	2	$18 \times$
D	4	$60 \times$

※ B 点は A, C 間で吐出速度が最低値を示す点である。

固有粘度  $[\eta] = 0.73$ 、融点 258°C の PET と、上記の EVOH と接着性樹脂 (Ad) として、無水マレイン酸変性エチレン-酢酸ビニル樹脂 (メルトインデックス 4.0 g/10 分、酢酸ビニル含有量 24 wt %, 無水マレイン酸変性度 1.1 wt %) を用いて、3 個の射出シリンダーと単一のプリフォーム金型を有する共射出装置を用いて、PET/Ad/EVOH/Ad/PET = 1.0 mm/0.1 mm/0.3 mm/0.1 mm/2.0 mm (胴部の中央平均厚さ) の 3 層 5 層のプリフォーム (外径 25 mm、長さ 130 mm) を共射出成形により作つた。連続 120 時間の運転を行つたが、

表 15

加熱時間 (hr)	0	0.25	2	4
吐出速度 (cc/sec)	$41 \times 10^{-3}$	$20 \times 10^{-3}$	$9.5 \times 10^{-3}$	$5.2 \times 10^{-3}$
加熱時間 (hr)	6	8	10	
吐出速度 (cc/sec)	$1.9 \times 10^{-3}$	$0.08 \times 10^{-3}$	$0.04 \times 10^{-3}$	

EVOH として上記の樹脂を用いた以外実施例 12 と同 1 の装置及び条件で多層ブリフオームを共射出成形したが、成形後 4 時間よりすじ状物が多くなりこれを 2 軸延伸ブロー成形して、容量 1 L のボトルを成形したが、すじのため外観が不良なものしか得られなかつた。

#### G. 発明の効果

本発明の EVOH 組成物によれば、極めて外観の良好な成形物、とくに多層積層体を得ることができ、特に長時間連続溶融成形時に、経時的に外観が悪化する現象を伴わず、常に外観の良好な成形物、とくに多層積層体を得ることができる。

#### 4. 図面の簡単な説明

図 1 は高化式フローテスターを用いて、加熱時

間と吐出速度の関係を測定した結果の概略図である。図中各点の位置は、

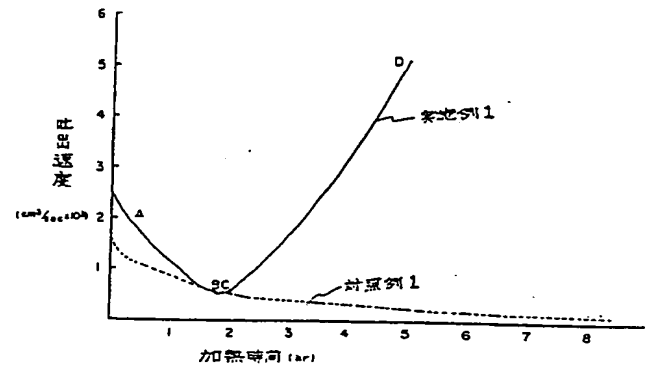
A点：15分後

C点：2時間後

B点：1.75時間後（A，C間で吐出速度が最低値を示す点）

D点：5時間後を示す。

特許出願人 株式会社 クラレ  
代理人 弁理士 本多 堅



【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載  
 【部門区分】第3部門第3区分  
 【発行日】平成6年(1994)9月13日

【公開番号】特開平1-66262  
 【公開日】平成1年(1989)3月13日  
 【年通号数】公開特許公報1-663  
 【出願番号】特願昭62-224296  
 【国際特許分類第5版】

C08L 29/04 LQM 6904-4J  
 C08K 3/24 CAA  
 5/09 CAA

# 手続補正書

平成6年3月23日

特許庁長官 麻生 誠 殿

## 1. 事件の表示

特願昭62-224296号

## 2. 発明の名称

エチレン-ジニルアルコール系共重合体組成物

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

倉敷市酒造1621番地

(108) 株式会社 クラレ

代表取締役 松尾 博 人

## 4. 代理人

倉敷市酒造2045の1

株式会社 クラレ 内

電話 倉敷085(425)9325(直通)

(6747) 弁護士 本多 繁

(東京連絡先)

株式会社 クラレ 特許部

電話 東京 03(3277)3182

## 5. 補正の対象

明細書の特許請求の範囲および発明の詳細な説明の欄

## 6. 補正の内容

- (1) 特許請求の範囲を別紙のとおり補正する。
- (2) 明細書第4頁下から第5行、第10頁第10行、第10頁第12行、第11頁第4行、第11頁第15行、第12頁第6行、第12頁第9行、第13頁第2行、第13頁下から第3行の「pka」を「pKa」と補正する。
- (3) 同第14頁第9行の「EVOH」を「EVOH中」と補正する。
- (4) 同第18頁第10行の「直線状」を「直線状」と補正する。
- (5) 同第19頁第3行の「テルエチレン」を「テル、エチレン」と補正する。
- (6) 同第22頁第6行の「A, B, C」を「P, Ad, EVOH」と補正する。
- (7) 同第22頁第11行の「及び」を「または」と補正する。
- (8) 同第26頁第1行の「MI 1.8g/分」を「MI 1.8g/10分」と補正する。
- (9) 同第27頁第4行の「0.01」を「0.01%」と補正する。
- (10) 同第38頁下から第4行の「0.72」を「0.72dl/g」と補正する。
- (11) 同第41頁第2行の「0.85」を「0.85dl/g」と補正する。
- (12) 同第41頁第14行の「金属」を「金属」と補正する。
- (13) 同第43頁下から第14行の「0.85」を「0.85dl/g」と補正する。
- (14) 同第45頁下から第11行の「0.73」を「0.73dl/g」と補正する。
- (15) 同第37頁の表11を別紙のとおり補正する。

表 11

対 照 例	A				B								C						外 観
	ペレット分析値				経時的粘性変化								製膜状況						
	(C) 沸点120℃ 以下の 酸性物質 (名称) %	(D) 沸点180℃以 上の酸性物質 (名称) %	(A) 金 属 塩 (名 称)		時間 hr  温度℃	吐出速度 (ml/sec×10 <sup>3</sup> )							温度条件 (℃)			EVOH層 中のフッ素発 生 傾 度			
			(金属換算) %	(金属換算) %		0	0.25	2	4	6	8	10	LDP E65 φEX	接着性 樹脂40 φEX	EVO H60 φEX	運転 時間 hr	フッ 素 量 g/φ		
4	(HOAc) 0.22	(KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) 0.01 (PO <sub>3</sub> <sup>3-</sup> )	(酢酸Ca) 0.002	—	220	2.5	2.2	0.82	0.60	0.41	0.27	0.12	220	220	220	10 20 30	0.4 4.1 1.2	不 良	
5	(HOAc) 0.08	(KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) 0.001以下 (PO <sub>3</sub> <sup>3-</sup> )	(酢酸Ca) 0.002	(酢酸Mg) 0.0001 以下	240	4.7	4.1	1.5	0.45	0.12	0.05	0.02	240	220	240	5 10 15	0.5 6.0 1.4	良	
6	(ギ酸) 0.03	(アジピン酸) 0.02	(酢酸Ca) 0.0004	(硬脂Mg) 0.0001 未満	215	1.9	1.7	1.1	0.81	0.52	0.31	0.09	215	215	215	10 20 30	0.4 7.0 2.1	良	
7	(ギ酸) 0.02	(アジピン酸) 0.001 以下	(酢酸Ca) 0.004	(酢酸Zn) 0.0005	220	2.4	2.2	0.90	0.65	0.42	0.25	0.12	220	220	220	10 20 30	0.5 6.5 2.0	良	

## 2. 特許請求の範囲

(1) エチレンービニルアルコール系共重合体に周期律表第Ⅱ族の金属塩を該金属に換算して0.0005～0.05重量%、 $pK_a$ (25℃での酸度指数)3.5以上で常圧下の沸点が180℃以上の酸性物質0.002～0.2重量%および $pK_a$ 3.5以上で常圧下の沸点が120℃以下の酸性物質0.01～0.2重量%含有させた組成物であり、かつ該エチレンービニルアルコール系共重合体の融点より10～80℃高い温度の少なくとも一点における、加熱時間と高化式フローテスターでの吐出速度との関係において、該組成物が少なくとも15分迄は吐出速度が実質的に増加せず、かつ15分以後2時間以内の任意の加熱時間における吐出速度が、15分後の吐出速度の1/10～50倍の範囲にあり、また2時間以後10時間以内の任意の加熱時間での吐出速度が

少なくとも一度15分後の吐出速度の2～50倍の範囲内にあるような流動特性を示す、エチレンービニルアルコール系共重合体組成物。

(2) エチレンービニルアルコール系共重合体組成物が、15分後の吐出速度が0分時の吐出速度の1/5～1の流動特性を示す特許請求の範囲第1項記載のエチレンービニルアルコール系共重合体組成物。

(3) エチレンービニルアルコール系共重合体組成物が、2時間以後10時間以内の吐出速度がこの時間内において時間の経過とともに上昇する流動特性を示す特許請求の範囲第1項記載のエチレンービニルアルコール系共重合体組成物。